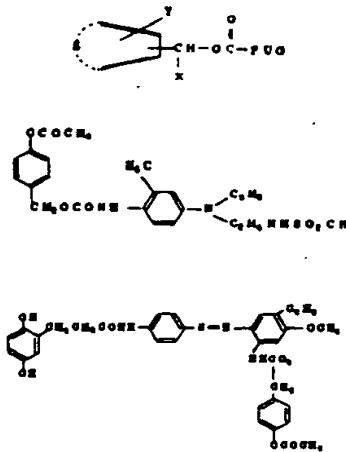


(54) PHOTOSENSITIVE SILVER HALIDE MATERIAL

(11) 58-1140 (A) (43) 6.1.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-99348 (22) 25.6.1981
 (71) KONISHIROKU SHASHIN KOGYO K.K. (72) SATORU KAWAKATSU(2)
 (51) Int. Cl¹. G03C1/06, G03C7/00, G03C7/30

PURPOSE: To reduce the occurrence of desensitization, fogging, a reduction in the maximum density or staining in a photosensitive silver halide material contg. a precursor of a photographic reagent during storage by adding a photographic reagent blocked by a specified blocking group which is easily cleaved under alkaline conditions.

CONSTITUTION: A precursor compound (blocked photographic reagent) represented by general formula I (where PUG is a photographically useful residue), e.g., the compound of formula II or III has high stability during the storage of a photosensitive material and exerts no unfavorable influence on the material, and it cleaves easily the blocking group under conditions during processing, for example, a photosensitive material contg. a precursor compound of an aromatic primary amine color developing agent has high color developing density and undergoes slight fogging, and since the precursor is made colorless by treatment with an activator, the photosensitive material has no residual color after the treatment, and the untreated material has superior shelf stability.

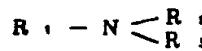


(54) RECORDING BODY

(11) 58-1141 (A) (43) 6.1.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-99417 (22) 26.6.1981
 (71) TOPPAN INSATSU K.K. (72) JIROU WATANABE(3)
 (51) Int. Cl¹. G03C1/52, G03C1/76

PURPOSE: To obtain a recording body for printing, marking, etc. with superior wear resistance, weather resistance, water resistance and indelibility by forming a permeable layer having a porous structure on a plastic substrate and a heat developable diazo type recording layer in the permeable layer.

CONSTITUTION: A recording material forming the recording layer of a heat developable diazo type recording body is composed of a diazonium double salt compound or a diazonium sulfonate compound, a coupling agent, an acid stabilizer, an antioxidant and a water-insoluble developer. To the composition may be added a high molecular binder. The heat developer is the water insoluble salt of polybasic aliphatic acid or trichloroacetic acid and higher aliphatic amine represented by the general formula (where R₁ is 12~18C alkyl, R₂ is 12~18C alkyl, methyl or H, and R₃ is methyl or H) or the water-insoluble salt of aliphatic dicarboxylic acid and amino-1,3,5-triazine. A liq. permeable layer having a porous structure is formed on a plastic substrate using resin contg. uniformly dispersed and bound fine particles of inorg. or org. pigment, and a coating soln. contg. said recording material is applied to the permeable layer and allowed to permeate into the layer.

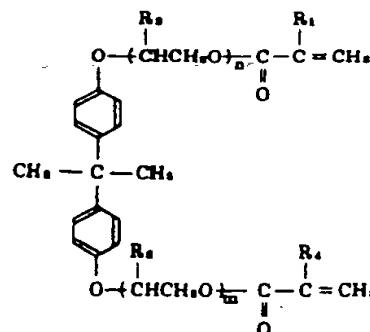


(54) PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION LAMINATE

(11) 58-1142 (A) (43) 6.1.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-99254 (22) 25.6.1981
 (71) HITACHI KASEI KOGYO K.K. (72) HAJIME KAKUMARU(1)
 (51) Int. Cl¹. G03C1/68, C08F2/48, C08F291/00, C08F299/00, G03F7/10

PURPOSE: To obtain an alkali development type photosensitive film used in the manufacture of a printed wiring board, etc. and provided with superior plating resistance, etching soln. resistance, chemical resistance, high suitability to lamination on a substrate and high developability.

CONSTITUTION: A polymer film is laminated on at least one side of a photosensitive resin composition layer to obtain a photosensitive resin composition laminate. Said photosensitive resin composition layer contains 20~50pts.wt. addition-polymerizable substance such as 2,2'-bis(4-methacryloyloxyphenyl)propane or 2,2'-bis(4-methacryloytetraethoxyphenyl)propane represented by formula I (where each of R₁, R₂, R₃, and R₄ is H or CH₃, they may be identical with or different from each other, and each of n and m is a positive integer satisfying n+m=8~12), 0.5~10.0pts.wt. photopolymn. initiator and 40~70pts.wt. linear copolymer having 17~50mol% carboxyl group content, 4~30wt% water absorbency and 30,000~600,000 weight average mol.wt.



⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭58—1142

⑤ Int. Cl.³
 G 03 C 1/68
 C 08 F 2/48
 291/00
 299/00
 G 03 F 7/10

識別記号

府内整理番号
 8205—2H
 7102—4J
 7167—4J
 8118—4J
 7267—2H

③ 公開 昭和58年(1983)1月6日
 発明の数 2
 審査請求 有

(全 13 頁)

④ 感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層
体

⑦ 発明者 林信行

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社茨城研究所内

② 特願 昭56—99254

⑦ 出願人 日立化成工業株式会社

② 出願 昭56(1981)6月25日

東京都新宿区西新宿2丁目1番
1号

⑦ 発明者 角丸肇

⑦ 代理人 弁理士 若林邦彦

日立市東町四丁目13番1号日立
化成工業株式会社茨城研究所内

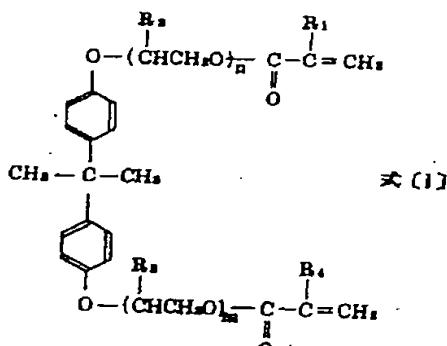
明細書

1. 発明の名称

感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層
体

2. 特許請求の範囲

1.(a) 下記式(I)で示される附加重合性物質



(式中 R₁, R₂, R₃ 及び R₄ は H または CH₃ であり、これらは同一であつても相異してもよく、n 及び m は n+m=8~12 になるような正の整数である)

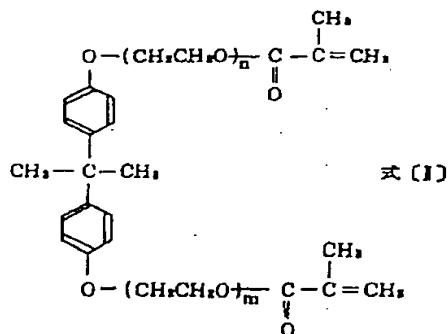
(b) 光重合開始剤

(c) カルボキシル基含有量が 1.7~5.0 モル
%, 硫水率が 4~30 重量%, 重巣平均分子量が 3 万~60 万の線状共重合体
を含有して成る感光性樹脂組成物。

2. 附加重合性物質を 3.0~6.0 重量部とし、
その中で式(I)で示される附加重合性物質を
2.0~5.0 重量部、光重合開始剤を 0.5~
1.0.0 重量部、線状共重合体を 4.0~7.0 重
量部含有して成る特許請求の範囲第1項記載
の感光性樹脂組成物。

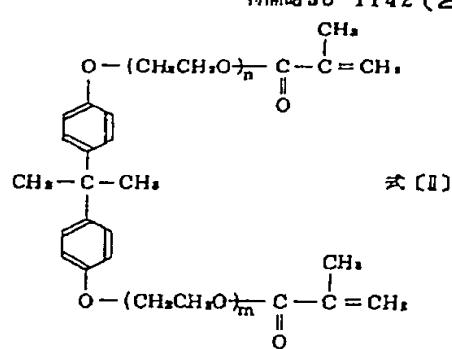
3. 附加重合性物質が、式(I)で示される化
合物である特許請求の範囲第1項または第2項
記載の感光性樹脂組成物。

以下余白



(式中、n及びmは、n+m=10になるような正の整数である)

- 4.(a) 附加重合性物質として式[I]で示される化合物を25~35重量部及びβ'-メタクリロイルオキシエチル-ア-クロル-α-ヒドロキシプロピル-ο-フタレートを5~15重量部



(式中、n及びmはn+m=10になるような正の整数である)

- (b) 光重合開始剤を0.5~1.0重量部
(c) カルボキシル含有量が17~50モル%，吸水率が4~30重量%，質量平均分子量が3万~60万の線状共重合体を40~70重量%

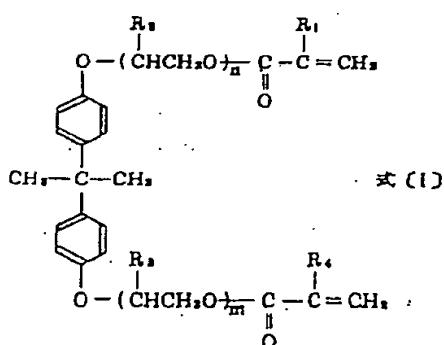
を含有してなる特許請求の範囲第1項記載の感光性樹脂組成物。

5. さらにクジカル重合抑制剤及び着色物質を含有して成る特許請求の範囲第1項、第2項、

第3項または第4項記載の感光性樹脂組成物。

6. 感光性樹脂組成物層の少なくとも一方の面に重合体フィルムを複層して成る感光性樹脂組成物複層体において該感光性樹脂組成物層が、

- (a) 下記式[I]で示される附加重合性物質



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はHまたはCH₃であり、これらは同一であつても相異してもよく、n及びmはn+m=8~12になるような正の整数である)

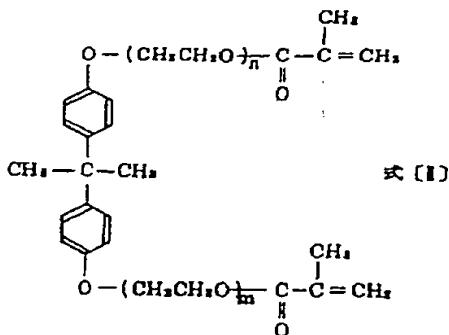
- (b) 光重合開始剤

- (c) カルボキシル基含有量が17~50モル%，吸水率が4~30重量%，質量平均分子量が3万~60万の線状共重合体を含有する感光性樹脂組成物層である感光性樹脂組成物複層体。

7. 感光性樹脂組成物層が附加重合性物質を30~60重量部とし、その中で式[I]で示される附加重合性物質を2.0~5.0重量部、光重合開始剤を0.5~1.0重量部、線状共重合体を40~70重量部含有する感光性樹脂組成物層である特許請求の範囲第6項記載の感光性樹脂組成物複層体。

8. 附加重合性物質が式[I]で示される化合物である特許請求の範囲第6項または第7項記載の感光性樹脂組成物複層体。

以下余白

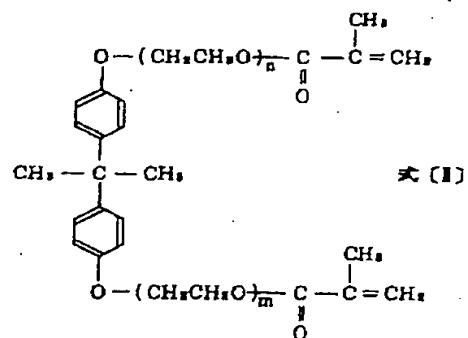


式(I)

(式中、 α 及び m は $\alpha+m=10$ になるような正の整数である)

2. 感光性樹脂組成物層の少なくとも一方の面に重合体フィルムを積層して成る感光性樹脂組成物積層体において該感光性樹脂組成物層が、

(a) 式(I)で示される化合物を25~35重量部及び β -メタクリロイルオキシエチル- α -クロル- β -ヒドロキシプロピル- α -フタレートを5~15重量部



式(II)

(式中、 α 及び m は $\alpha+m=10$ になるような正の整数である)

(b) 光重合開始剤を0.5~1.0重量部

(c) カルボキシル基含有量が17~50モル%，吸水率が4~30重量%，質量平均分子量が3万~60万の線状共重合体を40~70重量部

を含有する感光性樹脂組成物層である特許請求の範囲第6項記載の感光性樹脂組成物積層体。

10. 感光性樹脂組成物層の中に、さらにフジカ

ル重合抑制剤及び着色物質を含有して成る特許請求の範囲第6項、第7項、第8項または第9項記載の感光性樹脂組成物積層体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体に関し、更に詳しくはアルカリ性水溶液によつて現像可能な感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物積層体に関するもの。

感光性樹脂組成物から形成されるフォトトレジストは、印刷配線板を製造する際などに使用されている。これら感光性樹脂組成物は、従来、印刷配線板用基板（以下単に基板と言う）に溶剤を含有した液体皮膜として塗布され次いで、加熱乾燥によつて含有溶剤が除かれ乾燥皮膜とされ、その後活性光に画像的に露光され現像されてフォトトレジスト像とされる。

しかし近年、その低作業性、大気汚染性、低歩留りを改善するためにフレキシブルな3層積層体、即ち、支持フィルム層、乾燥された感光性樹脂組成物層（以下単に感光層と言う）、保

護フィルム層からなる感光性樹脂組成物積層体（以下単に感光性フィルムと言う）が用いられるようになつてきた。感光性樹脂組成物としては、未露光部がアルカリ水溶液によつて除去（現像）される所謂アルカリ現像液と有機溶剤によつて除去（現像）される所謂溶剤現像液の両者が知られている。

アルカリ現像液感光性フィルムの使用方法は感光性フィルムから保護フィルム層を取り除いて感光層と支持フィルム層の2層からなる積層体にした後その感光層が基板に接するよう加熱圧着（ラミネート）する。次いでネガフィルム等を用いて画像的に露光を行つた後、アルカリ水溶液を用いて未露光部を除去（現像）しフォトトレジスト像を形成する。この形成されたフォトトレジスト像をマスクとして基板の金属表面をエッチングあるいはメンテによる処理を行ない次いでフォトトレジスト像を現像液よりは更に強アルカリ性の水溶液を用いて剥離し、印刷配線板等が製造される。

上記工程中、基板の金属表面のエッチングあるいはメンキによる処理に対してフォトレジスト像は、マスクとして十分な耐性を有していないければならないことは、当然なことである。エッチング処理は、塩化第二鉄、塩化第二銅、過酸銀アンモニウムなどの水溶液を用いて基板の表面層をなしている金属（通常は鋼）を除去する工程である。またメンキ処理に用いるメンキ液の種類は数多くあるが、アルカリ現像型感光性フィルムの場合、用いられるメンキ液は通常酸性メンキ液である。半田メンキあるいは鍍銀銅メンキと半田メンキの組み合わせを用いてフォトレジスト像でマスクされていない金属表面がメンキされる。

メンキは、いずれも高濃度な薬品溶液中で電流を流すので、エッチング処理と比較して、かなりきびしい処理といえる。

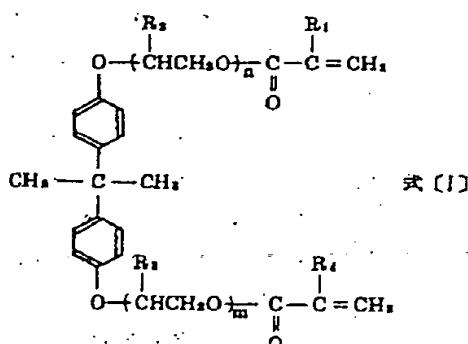
この種のアルカリ現像型感光性フィルムは、特開昭52-94388号公報、特開昭52-130701号公報、特開昭53-128688

号公報、特開昭50-147323号公報等に開示されている。しかしながら、これら従来のアルカリ現像型感光性フィルムから得られるフォトレジスト像は耐電気メンキ性が十分でないという欠点があつた。即ち、鍍銀銅メンキ液及びホウフ化水素酸の濃度が低い半田メンキ液での電気メンキには耐え得るが、ホウフ化水素酸の濃度が350g/lを越える一般用半田メンキ液に対しては耐性が乏しく、そのような半田メンキによりレジスト像のはがれ、持ち上がり、半田メンキのもぐり（レジストの下に半田メンキが析出する現象）が発生する。ホウフ化水素酸の濃度は、最も一般的と言える半田メンキ液の場合、350g/l～500g/lの範囲で使用され、そのような範囲内において粒子の密な共晶ハンダを得るために液を安定に管理できるとされている。

我々は、このような従来の問題点を改善するために絶え研究の結果、優れた耐メンキ性、耐エッチング液性、耐薬品性、基板との良好なラミネート性、良好な現像性を有するアルカリ現像型感光性フィルムを提供するものである。

即ち、本発明は

(a) 下記式(I)で示される附加重合性物質



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄はHまたはCH₃であり、これらは同一であつても相異しても

よく、n及びmはn+m=8～12になるような正の整数である)

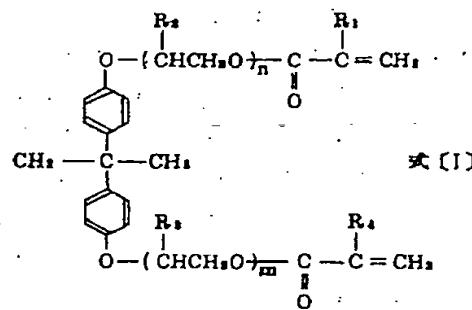
(b) 光重合開始剤

(c) カルボキシル基含有量が17～50モル%，吸水率が4～30重量%，重量平均分子量が3万～60万の線状共重合体

を含有してなる感光性樹脂組成物に該する。

さらに、本発明は、感光性樹脂組成物層の少なくとも、一方の面に重合体フィルムを複層して成る感光性樹脂組成物複層体において該感光性樹脂組成物層が

(d) 下記式(I)で示される附加重合性物質



(式中: R_1 , R_2 , R_3 及び R_4 は H または CH_3 であり、これらは同一であつても相異してもよく、 α 及び β は $\alpha+m=8 \sim 12$ になるような正の整数。)

(b) 光重合開始剤

(c) カルボキシル基含有量が 1.7 ~ 5.0 モル%、吸水率が 4 ~ 30 重量%，高重平均分子量が 3 万 ~ 6 万の線状共重合体を含有する感光性樹脂組成物層である感光性樹脂組成物被覆層体に関する。

本発明の感光層には、式(I)で示される附加重合性物質が含有され、 α 及び β は $\alpha+m=8 \sim 12$ になるような正の整数である。

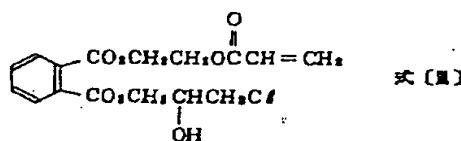
式(I)で示される附加重合性物質としては、2,2'ビス(4-メタクリロキシベンジエトキシフェニル)プロパン、2,2'ビス(4-アクリロキシベンジエトキシフェニル)プロパン、2,2'ビス(4-メタクリロキシシチラエトキシフェニル)プロパン等があり、市販品としては例えば BPE-1.0 (新中村化学工業株式会社製商品

名)がある。

式(I)で示される附加重合性物質は、单一の化合物として用いてもよいが、2種以上の化合物の混合物として使用してもよい。 $\alpha+m$ が 7 以下の場合は、カルボキシル基含有線状共重合体との相溶性が低下し、基板に感光性フィルムをラミネートした際はがれやすい。また $\alpha+m$ が 13 以上の場合は、系の吸水性が増加し、現像時にレジスト像がはがれやすくなる。また耐半田メソキ性も低下する。式(I)で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質を含有してもよい。式(I)で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質としては、末端エチレン性不飽和基を少なくとも 1 個有し、常圧において 200°C 以上の沸点を有する液状附加重合性物質であれば良く、その例としては、多価アルコールに α -メチカルボン酸を付加して得られるもの、例えば、テトラエチレンジアクリルジ(メタ)アクリレート(アクリレート又はメタクリレートを示す。以下同じ)、メリエ

ナレングリコールジ(メタ)アクリレート(エチレン基の数が 2 ~ 14 のもの)、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート(プロピレン基の数が 2 ~ 14 のもの)、ジベンタエリスリトールベンタ(メタ)アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ(メタ)アクリレート、式(I)で示される附加重合性物質で $\alpha+m=2 \sim 7$ の化合物、グリシジル基含有化合物に α -メチカルボン酸を付加して得られるもの、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルジアクリレート等、多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等の水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えばターヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等とのエス

タル化物などがある。また、特に好ましい化合物としては、式(I)で示される α -メタクリロイルオキシエチル- α -クロル- β -ヒドロキシプロピル- α -フタレートがあげられる。



式(I)で示される附加重合性物質及びそれ以外の附加重合性物を合わせた附加重合性物質の全量は 3.0 ~ 6.0 重量部が好ましく、より好ましくは 4.0 ~ 5.0 重量部である。3.0 重量部未満の場合は感光層は可とう性に乏しくラミネート時に基板からはがれやすい。また 6.0 重量部より多い場合は感光層は軟化しコールドフローを起こす。附加重合性物質を 3.0 ~ 6.0 重量部としたときに式(I)で示される附加重合性物質の量を 2.0 ~ 5.0 重量部の範囲とすることが好ましく、より好ましくは 2.5 ~ 3.5 重量部の範囲とされる。

そして式[1]で示される附加重合性物質以外の物質を併用する場合は、その量は1.5重量部以下の範囲とされる。この理由は式[1]で示される附加重合性物質以外の附加重合性物質の量がこれより多くなると量に伴つて耐半田メクキ性が低下するからである。

前記式[1]で示される附加重合性物質と併用した場合は、式[1]の附加重合性物質が2.5～3.5重量部に対し、式[1]で示される附加重合性物質が5～1.5重量部で併用した場合、優れた耐メクキ性を保持しつつ、解像度が向上する点で好ましい結果が得られる。式[1]で示される附加重合性物質は、ビスフェノールA構造の部分が半田メクキに優れた耐性を有し、また、 $n+m=8 \sim 12$ で規定されるエーテル結合を有することにより、アルカリ現像型感光性フィルムとしての特性、特に線状共重合体との相溶性、現像性に優れた結果となる。

本発明における感光層に含有される光重合開始剤は、200°C以下の温度では熱的に活性化

しない物質で、活性光線、例えば紫外線などにより活性化する物質が推奨される。これらの物質としては、置換または非置換の多級カルボン酸があり、例えば2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフタキノン、2,3-ジナフタキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノン、7,8,9,10-オクタヒドロナフタセンキノンなどがある。その他の芳香族ケトン、例えば、ベンゾフェノン、ミヒテーケトン[4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'

-ジメチルアミノベンゾフェノンなどがある。他にベンゾイン、ベンゾインエーテル、例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエナルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインなどがある。更に2,4,5-トリアリールイミダゾール三量体と2-メルカブトベンゾキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンなどとの組み合わせも使用できる。

感光層に含有される光重合開始剤の量は、0.5～1.0重量部が好ましく、より好ましくは1.0～5.0重量部である。0.5重量部未満の場合、感光層に活性光線を照射して硬化させる際、硬化が十分に進行せず、耐性の乏しいフォトレジストを生成する。1.0重量部より多い場合は、感光層の活性光線に対する感度が高すぎるために、解像度が低下したり、安定性が低下したりする欠点を生じる。

本発明による感光層には、カルボキシル基含

有量が1.7～5.0モル%、吸水率が4.0～3.0重量%、重量平均分子量が3万～60万の線状共重合体が存在することが必要である。本発明におけるフォトレジスト像の電気メクキへの優れた耐性及びメクキ前処理液などに対する耐性、更には基板との密着性、現像性などの一般特性は、附加重合性物質と線状共重合体の双方によつて達成されるものである。

線状共重合体は2種または3種以上の単量体を重合させることによつて得られ、単量体は大きく二つに区分される。第1の単量体は、該線状共重合体に現像性を付与するものであり、不飽和基を1個有するカルボン酸、もしくは酸無水物である。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、プロピオール酸、イタコン酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステルなどが用いられる。他に使用すべき第2の単量体は、フォトレジスト像が、耐メクキ性、耐エッティング性を保持するため、又、耐現像液性、可とう性、可塑

好ましい单量体は、アクリル酸またはメタクリル酸であり、第2の单量体のうち好ましい单量体は、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである。

本発明における繊状共重合体は、上記の第1の单量体と第2の单量体を共重合して得られる。第1及び第2の单量体は繊状共重合体のカルボキシル基含有量が17～50モル%であり吸水率が4～30重量%になるように選ばれる。この場合の吸水率はJIS K 6911に示された規格、即ち、直径5.0±1mm、厚さ3±0.2mmの試料を23℃の水に24時間浸漬したときの重量増加率で示される。また、ここでいうカルボキシル基含有量とは繊状共重合体に使用される全单量体のモル数に対する前記第1の单量体のモル数の百分率(モル%)をいう。

前記の繊状共重合体の種々処理液に対する耐性は、そのカルボキシル基含有量又は吸水率(吸水性)の一方によつて一義的に決定されるものではなく、その双方から決定され、各々は

性を保持するために選ばれる。

第2の单量体は、不飽和基を1個有するものが使用され、その单量体への20℃における水の溶解性が2重量%以下であるようなものが好ましいが2重量%を超えるような親水性の单量体を少量用いても生成された繊状共重合体の吸水率が前述した範囲であれば差しつかえない。第2の单量体の分子量は300以下が好ましく、それより分子量が大きい单量体を使用すると現像性が損なわれる。第2の单量体の例としてはアルキルアクリレート又はアルキルメタクリレート、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート；ビニルアルコールのエステル類、例えばビニル-ヨーピチルエーテル；ローラーまたは芳香族環において置換されている結合可能なステレン誘導体又はステレン等がある。上述の第1の单量体のうち

前述した範囲内になければならない。カルボキシル基含有量が17～50モル%とだけ規定される場合、もし第2の单量体が極端に親水性の单量体が選ばれて、繊状共重合体の吸水率が4%未満になつた場合には、カルボキシル基含有量が17～50モル%の範囲内にあつても現像は困難となる。

一方カルボキシル基含有量が17～50モル%であつたとしても、その吸水率が前述の範囲の上限を超えた場合には、未露光部の現像性は非常に促進されるが露光部では親水性の限界を超えフォトレジスト像は、その端部(露光部と未露光部の境界)で最も著しく現像液に侵され画像の切れが悪く解像度は低下し又結果的に見掛け上の感光度も低下し、更にはメッキ液、エッチング液に対する耐性が低下し剥離等の現像が起きる。

同様にカルボキシル基の含有量は、現像性の決定要素として重要である。吸水率が前述の範囲内であつてもカルボキシル基含有量が17モ

ル%未満であれば現像はできない。逆にカルボキシル基の含有量が前述の範囲の上限を越えれば吸水率が前述の範囲内であつてもレジスト像の表面光沢はなくなり耐性が低下する。

繊状共重合体の分子量はフィルム形成性を付与し、更に第二級的現像性および処理液に対する耐性を決定する要素である。この分子量の範囲は重量平均分子量に対して3万～60万でなければならず、好ましくは5万～30万である。その範囲未満の場合、フィルム形成性が損なわれ、又現像液を含む処理液に対する耐性が低下する。この範囲を超える場合は、フィルム形成性、耐性は非常に良好になるが現像性が低下する。

感光層に含有される繊状共重合体の量は、40～70重量部が好ましく、より好ましくは50～60重量部である。40重量部未満の場合、感光層は軟化して、保存時にコールドフローが発生する。また、70重量部より多い場合は、感光層は脆くなり、ラミネート時にはかれやす

くなる。一般的に加熱工程中、及び保存中ににおける黒変化を防止するために、感光層にラジカル重合抑制剤を含有せしめることは好ましいことである。かかるラジカル重合抑制剤としては、 α -メトキシフェノール、ハイドロキノン、ビロガロール、ナフタルアミン、フェノチアシン、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、 α -トルキノン、クロラニル、アリールフオスファイト等が用いられるが 200°C 以下で低揮発性であることが好ましく、そのようなものとしてアルキル置換ハイドロキノン、 α -トリーブタルカテコール、塩化第1鋼、 $2,6$ -ジ- β -ブチルローカレゾール、 $2,2$ -メチレンビス(4-エチル-6- α -ブチルフェノール)、 $2,2$ -メチレンビス(2 -メチル-6- α -ブチルフェノール)等がある。

前述感光層の中には染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。着色物質はフォトレジストとしての特性に影響を与えるに、又 200°C 以下の温度では分解、揮発しないものが好ましい。

好ましくは $10\sim30\mu\text{m}$ である。又これらのフィルムの一つは感光層の支持フィルムとして他の該感光層の保護フィルムとして該感光層の両面に複層しても良い。

感光性樹脂組成物複層体、即ち感光性フィルムとするには、まずかかる感光性樹脂組成物を溶剤に均一に溶解する。溶剤は該感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であれば何れでも良く1種または数種の溶剤を使用しても良い。溶剤としては例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジクロルメタン、クロロホルム、メチルアルコール、エナルアルコール等の一般的な溶剤が用いられる。次いで溶液状となつた感光性樹脂組成物を前述した支持フィルム層としての重合体フィルム上に均一に塗布した後、加熱及び/または熱風吹き付けにより溶剤を除去し乾燥皮膜とする。乾燥皮膜の厚さは通常の厚さとされ、特に制限はなく、 $10\sim100\mu\text{m}$ が適当であり、好ましくは $20\sim60\mu\text{m}$

使用し得る着色剤としては、例えば、フクシン、オーラミン塩基、カルコシドグリーンS、バラマジエンタ、クリスタルバイオレット、メナルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ペイシックブルー20、アイオジンググリーン、ナイトグリーンB、トリパロサン、ニューマジエンタ、アシッドバイオレットBRH、レッドバイオレットRS、ニューメチレンブルーGG等がある。

更に前記感光層の中には、可塑剤、接着促進剤等の添加物を添加しても良い。

感光層の少なくとも一方の面に複層される重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレンからなるフィルムがありポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これらは、既に感光層から除去可能でなくてはならないので、除去が不可能となるような材質であつたり表面処理が施されてあつてはならない。これらのフィルムの厚さは $5\sim100\mu\text{m}$ が適当であり、

である。

感光層と重合体フィルムの2層から成る感光性フィルムは、そのまま、あるいは感光層の他の面に保護フィルムを更に複層し、ロール状に巻きとつて貯蔵される。

フォトレジスト画像の製造においては、前記保護フィルムが存在しているのなら、それを除去した後、感光層を加熱しながら基板に対して圧着されることによつてラミネートされる。ラミネートされる表面は、通常好ましくは、金属面であるが特に制限はない。感光層を加熱する温度(ラミネート温度)によつて基板の加熱は不要であるが、勿論、更にラミネート性を向上させるために加熱を行なつても良い。

本発明の感光性フィルムは、従来の感光性フィルムのラミネート温度($90\sim130^{\circ}\text{C}$)でラミネートした場合には、従来の感光性フィルムより成分の蒸発飛散量が極端に少ない。又、従来の感光性フィルムでは使用に耐えなかつた $160\sim180^{\circ}\text{C}$ の高いラミネート温度で使用

した場合でも感光飛散量は少なく、又、特性が損なわれることがない。

本発明の感光性フィルムではラミネート温度を高めにすることによつて基板加熱の省略も可能である。

ラミネートが完了した感光層は、次いでネガフィルムあるいはポジフィルムを用いて活性光に画像的に露光される。その際、感光層上に存在する重合体フィルムが透明であれば、そのまま露光しても良い。不透明であるならば、当然除去する必要がある。感光層の保護といつた面から重合体フィルムが透明であり、その重合体フィルムを残存させたまま、それを通して露光するのが好ましい。活性光は公知の活性光源、例えば、カーボンアーケーク、水銀蒸気アーケーク、キセノンアーケークその他から発生される光が用いられる。感光層に含まれる光開始剤の感受性は、通常紫外線領域において最大であるので、その場合は、活性光源は、紫外線を有效地に放射するものにすべきである。勿論、光開始剤が可視光

光源に感受するもの例えば U 10-フエナンスレンキノン等であるならば、活性光としては可視光が用いられ、その光源は上述のものでも良いし、写真用フラッシュ電球、太陽ランプ等も用いられる。露光後、感光層上に、もし重合体フィルムが存在しているのであれば、それを除去して、アルカリ水溶液を用い、既知の方法、例えば、スプレー、振動浸漬、ブリッキング、スクランピング等により未露光部を除去することによつて現像する。アルカリ水溶液の塩基としては、水酸化アルカリ、即ち、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの水酸化物；炭酸アルカリ、即ち、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの炭酸塩および重炭酸塩；アルカリ金属、リシン塩、例えば、リン酸カリウムまたはリン酸ナトリウム；アルカリ金属ビロリン酸塩、例えば、ビロリン酸ナトリウムまたはビロリン酸カリウム等が例示でき、特に炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。現像に用いる 1~3 重量% のアルカリ水溶液の pH は、好ましくは、9~11

の間であり、またその濃度は、感光層の現像性に合わせて調節し得る。該アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤または現像を促進させるための少量の有機溶剤を混入せしめて良い。

更に印刷配線板製造においては、現像されたフォトレジスト画像をマスクとして、露出している基板の表面をエッチングまたはメスキにより、既知の方法で処理する。その後、フォトレジスト画像は通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりは更に強アルカリ性の水溶液で剥離されるが、そのことについては特に制限はない。強アルカリ性の水溶液としては、例えば 2~10 重量% の水酸化ナトリウム等が用いられる。

本発明を以下の実施例によつて更に詳しく説明する。ここで多くは重量% を示す。

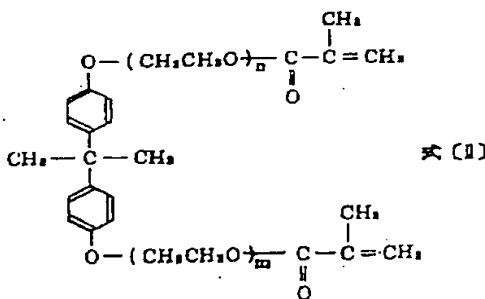
実施例 1

基板 A 及び溶液 A' を 2.5 μm 厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に量布し、100°C の熱風対流式乾燥機で約 8 分間乾燥した。感光層の乾燥後の厚さは約 2.5 μm であつた。感

光層の上（ポリエチレンテレフタレートフィルムと接着していない表面上）には、保護フィルムとしてポリエチレンフィルムを張り合わせた。溶液 A から得られる感光性フィルム（F Aとする）は、本発明の実施例を示し、溶液 A' から得られる感光性フィルム（F A' とする）は、比較例（本発明と附加重合性物質が異なる）を示す。

溶液 A

メタルメタクリレート 6.0 %, メタクリル酸 2.0 %, 2-エチルヘキシルアクリレート 2.0 % の共重合体 (*1)	5.2 g
式 (*) に示す附加重合性物質（新中村化学工業株式会社製品番号 BRE-10）	3.5 g
2-エチルアントラキノン	2.6 g
2,2'-メチレン-ビス(6-エチル-5-イソブチルフェノール)	0.6 g
ピクトリニアビアブルー	0.09 g
エチルセロソルブ	1.30 g
メチルエチルケトン	1.0 g
クロロホルム	1.0 g
(*1) (カルボキシル基含有量 7%) (重合平均分子量 約 8 万)	2.8 mol%



(式中、 n 及び m は、 $n+m=10$ になるような正の整数)

溶液 A'

メタルメタクリレートモノマー、メタクリル酸 20%、2-エカルヘキシルアクリレート 20% の共重合体 (溶液 A と同様)	5.2%
ナトロエチレングリコールジアクリレート (新中村化学工業株式会社製商標 A-4G)	3.5%
2-エカルアントラキノン	2.5%
2,2'-メチレンービス(4-エカル-6-1-ブチルブエノール)	0.6%
ピクトリアビアブルー エチルセロソルブ	0.09%
	1.30%

メタルエチルケトン 1.0%
クロロホルム 1.0%
鋼はく (厚さ 3.5 μm) を両面に積層したガラスエポキシ材である基板 (日立成工株式会社製、商標 MCL-E-61) の鋼表面を ± 800 のサンドペーパーで研磨し、水洗して空気流で乾燥した。次いで、基板を 60°C に加熱し、その鋼面上にポリエチレンフィルムを除去した感光性フィルム FA と FA' を 160°C に加熱しながら各々、別々の基板にラミネートした。感光層と基板との接着性は双方の試料とも良好であった。これら基板にネガフィルムを使用して、3 眼の高圧水銀灯 (オーエ製作所製、商標 フニニクス-3000) で 10 秒間 5.0 cm の距離で露光を行なつた。現像は、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去した後、2%, 30°C の炭酸、ナトリウム水溶液をスプレーすることによって双方の試料とも約 4.5 秒間で達成され、良好な現像性を示した。更に双方の感光性フィルムから得られたフォトレジスト像は、線幅 8.0 μm まで解像できる良好な解

像性を有し、又、塩化第二鉄水溶液、塩化第二銅水溶液、過硫酸アンモニウム水溶液などの通常のエッチング液に対して十分な耐性を有していた。

表 1 で示されるメツキ工程では、感光性フィルム FA から得られるフォトレジスト像は十分な耐性を有していたにもかかわらず、感光性フィルム FA' から得られるフォトレジスト像は、耐性が乏しく半田メツキ後、レジスト裏のはがれが発生した。

表 1 メツキ工程

工程	内 容												
① 脱脂	ニュートラクリン 6.8 (脱脂剤、シップレ イ社商標) 6.7%，常温 2 分浸漬												
② 水洗	常温 6.0 秒 3 回												
③ ソフトエク チング	過硫酸アンモニウム水溶液 250g/l, 常温，9.0 秒												
④ 水洗	常温 6.0 秒												
⑤ 硝酸浸漬	2.0% 硝酸 常温 6.0 秒												
⑥ 硝酸銅メ ツキ	<table border="1"> <tr> <td>硝酸銅</td><td>7.5g/l</td> </tr> <tr> <td>硝酸 (9.8%)</td><td>1.90g/l</td> </tr> <tr> <td>試葉塩酸 (3.6%)</td><td>0.12cc/l</td> </tr> <tr> <td>カバーグリム PC (ジ ヤパンローナル社製 商標)</td><td>5cc/l</td> </tr> <tr> <td>純水 全量 1.1 とするための残り 電流密度…2.0A/dm²，常温 6.0 分</td><td></td> </tr> </table>	硝酸銅	7.5g/l	硝酸 (9.8%)	1.90g/l	試葉塩酸 (3.6%)	0.12cc/l	カバーグリム PC (ジ ヤパンローナル社製 商標)	5cc/l	純水 全量 1.1 とするための残り 電流密度…2.0A/dm ² ，常温 6.0 分			
硝酸銅	7.5g/l												
硝酸 (9.8%)	1.90g/l												
試葉塩酸 (3.6%)	0.12cc/l												
カバーグリム PC (ジ ヤパンローナル社製 商標)	5cc/l												
純水 全量 1.1 とするための残り 電流密度…2.0A/dm ² ，常温 6.0 分													
⑦ 水洗	常温 6.0 秒 3 回												
⑧ 硝酸浸漬	2.0% 硝酸 常温 6.0 秒												
⑨ 水洗	常温 6.0 秒												
⑩ ホウブ化 水素浸漬	2.0% ホウブ化水素酸 常温 6.0 秒												
⑪ 半田メツキ	<table border="1"> <tr> <td>ホウ酸</td><td>2.5g/l</td> </tr> <tr> <td>ホウブ化水素酸</td><td>4.00g/l</td> </tr> <tr> <td>ホウブ化鉛</td><td>11.5g/l</td> </tr> <tr> <td>ホウブ化錫</td><td>23.1g/l</td> </tr> <tr> <td>ペプトン</td><td>5g/l</td> </tr> <tr> <td>純水 全量 1.1 とするための残り 電流密度…1.5A/dm²，常温 1.8 分</td><td></td> </tr> </table>	ホウ酸	2.5g/l	ホウブ化水素酸	4.00g/l	ホウブ化鉛	11.5g/l	ホウブ化錫	23.1g/l	ペプトン	5g/l	純水 全量 1.1 とするための残り 電流密度…1.5A/dm ² ，常温 1.8 分	
ホウ酸	2.5g/l												
ホウブ化水素酸	4.00g/l												
ホウブ化鉛	11.5g/l												
ホウブ化錫	23.1g/l												
ペプトン	5g/l												
純水 全量 1.1 とするための残り 電流密度…1.5A/dm ² ，常温 1.8 分													
⑫ 水洗	常温 6.0 秒 3 回												

実施例2

溶液B及び溶液B'から実施例1と同様の手法で、感光性フィルムFB(溶液Bより得られる感光層の膜厚約25μm)及び感光性フィルムFB'(溶液B'より得られる感光層の膜厚約25μm)を作成した。感光性フィルムFBは、本発明の実施例を示し感光性フィルムFB'は、比較例(本発明と附加重合性物質が異なる)を示す。

溶液B

メタクリル酸25%メチルメタクリレート45%, エナルアクリレート30%の共重合体(*2)	52%
---	-----

実施例1の式[II]に示される附加重合性物質	35%
------------------------	-----

ベンゾフェノン	2.5%
---------	------

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6%
-------------------------	------

ピクトリニアビアブルー	0.14%
-------------	-------

エチルセロソルブ	1.30%
----------	-------

メチルエチルケトン	1.0%
-----------	------

クロロホルム	1.0%
--------	------

(*2) カルボキシル基含有量 吸水率 質量平均分子量	2.8モル% 27% 約9万
-----------------------------------	----------------------

溶液B'

メタクリル酸25%, メチルメタクリレート45%, エナルアクリレート30%の共重合体(溶液Bと同様)	52%
---	-----

2,2'ビス(4-メタクリロキシ-ジエトキシフェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製商標BPE-4)	3.5%
--	------

ベンゾフェノン	2.5%
---------	------

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6%
-------------------------	------

ピクトリニアビアブルー	0.14%
-------------	-------

エチルセロソルブ	1.30%
----------	-------

メチルエチルケトン	1.0%
-----------	------

クロロホルム	1.0%
--------	------

得られた感光性フィルムFB及びFB'を実施例1と同様にラミネート、露光、現像を行なつた。基板との張りつき性を比較すると感光性フィルムFBは良好であつたが、感光性フィルムFB'は、基板から、ひきはがそうとして引張つた際、簡単

にはがれた。次に実施例1に示すようなエッチング液に対して耐性を調べたが、感光性フィルムFBから形成されたレジスト像は、十分な耐性を有していたが、感光性フィルムFB'から形成されたレジスト像は部分的にはがれ耐性が低いことを示した。更に実施例1の中の表1に示すメソキ工業において耐メソキ性を調べたが、感光性フィルムFBから形成されたレジスト像は十分な耐性を有していたが、感光性フィルムFB'から形成されたレジスト像は大部分がはがれ耐性は全く無かつた。

実施例3

溶液C及び溶液C'を用いて実施例1と同様の手法で、感光性フィルムFC(溶液Cより得られる)及び感光性フィルムFC'(溶液C'より得られる)を作成した。感光性フィルムFCは、本発明の実施例を示し、感光性フィルムFC'は比較例(本発明における総状共重合体のカルボキシル基含有量範囲の下限以下)を示す。感光性フィルムFC及びFC'の感光層の膜厚は、各々2.3~2.6μmの

範囲であつた。

溶液C

メタクリル酸25%, メチルメタクリレート45%, ブチルアクリレート22%の共重合体(*3)	52%
---	-----

式[II]に示される附加重合性物質	3.5%
-------------------	------

ベンゾフェノン	2.5%
---------	------

4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	0.6%
-------------------------	------

ピクトリニアビアブルー	0.14%
-------------	-------

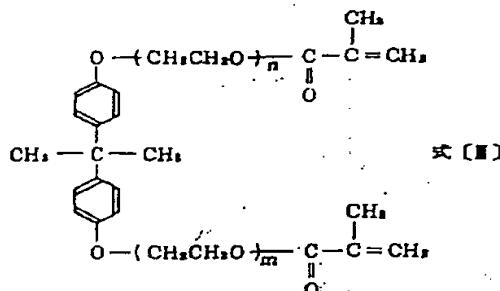
エチルセロソルブ	1.30%
----------	-------

メチルエチルケトン	1.0%
-----------	------

クロロホルム	1.0%
--------	------

(*3) カルボキシル基含有量 吸水率 質量平均分子量	3.2モル% 6% 9万
-----------------------------------	--------------------

以下余白



(式中、 n 及び m は、 $n+m=12$ になるような
正の整数)

溶液 C'

メタクリル酸 13%	メチルメタクリレート 62%	エチルアクリレート 25%	5.2g
の共重合体 (*4)			
式 (II)に示される附加重合性物質			3.5g
ベンゾフエノン			2.5g
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフエノン			0.6g
ピクトリアビアブルー			0.14g
エチルセロソルブ			1.30g
メチルエチルケトン			1.0g
クロロホルム			1.0g

施例を示し、感光性フィルム FD' は、比較例(本発明とは、附加重合性物質が異なる)を示す。感光性フィルム FD 及び FD' の感光層の膜厚は、各 $\pm 2.3 \sim 2.6 \mu\text{m}$ の範囲であつた。

溶液 D

メタクリル酸 25%	メチルメタクリレート 37%	2-エチルヘキシルアクリレート 8%	ブチルメタクリレート 30%	5.2g
の共重合体 (*5)				
実施例 1 の式 (II)に示される附加重合性物質				3.0g
4,4'-メタクリロイルオキシエチルアクリロルジヒドロキシプロピルオーフラート(大阪有機化学工業株式会社商標 MECHPP)				0.8g
ベンゾフエノン				2.5g
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフエノン				0.6g
ピクトリアビアブルー				0.14g
エチルセロソルブ				1.30g
メチルエチルケトン				1.0g
クロロホルム				1.0g
(*5) カルボキシル基含有量	2.2モル%			
(吸水率)	6%			
(重量平均分子量)	9万			

(*)4 カルボキシル基含有量	1.5モル%
(吸水率)	8%
(重量平均分子量)	9万

実施例 1 と同様にして露光まで行なつた。基板への張りつき性は、感光性フィルム FC, FC' とも同様であつた。現像も実施例 1 と同様、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去した後、2 分、30°C の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーすることによつて行なつたが、FC は約 40 秒間で現像が達成され良好な現像性を示した。しかし一方 FC' は 180 秒間スプレーしても現像されず、現像性が不良であるつた。FC より形成されたレジスト像のある基板は、更に実施例 1 と同様に耐エッチング液性、耐メカニカル性を調べたが十分な耐性を有していた。

実施例 4

溶液 D 及び溶液 D' を用いて実施例 1 と同様の手法で感光性フィルム FD (溶液 D より得られる) 及び感光性フィルム FD' (溶液 D' より得られる) を作成した。感光性フィルム FD は、本発明の実

溶液 D'

メタクリル酸 25%	メチルメタクリレート 37%	2-エチルヘキシルアクリレート 8%	ブチルメタクリレート 30%	5.2g
の共重合体 (溶液 D と同様)				
ポリエチレンクリコールジアクリレート, $\eta=1.4$ (新中村化学工業株式会社製商標 A-14G)				1.8g
2,2'ビス(4-メタクリロキシ-ジエトキシエニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製商標 B.P.B-4)				1.0g
ジベンタエリスリトリールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製商標 DPHA)				1.5g
ベンゾフエノン				2.5g
4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフエノン				0.6g
ピクトリアビアブルー				0.14g
エチルセロソルブ				1.30g
メチルエチルケトン				1.0g
クロロホルム				1.0g

実施例 1 と同様にして現像を行なつた。基板への張りつき性、現像性、解像度などは感光性フィルム FD 及び FD' は、ほんと同様の特性を示した。更に耐エッチング液についても双方の試料とも十分

な耐性を有していた。しかしながら実施例1の中の図1で示されるメスキ酸樹脂において感光性フィルムFDから得られるフォトレジスト像は十分な耐性を有していたが、感光性フィルムFD'から得られるフォトレジスト像は、耐性が乏しく、半田メスキ液、レジスト液のはがれが発生した。感光性フィルムFD'から得られるフォトレジスト像は、表2に示すような半田メスキ液、即ち、ホウフン化水素酸濃度の低い半田メスキ液では、何ら問題はなかつた。これによつて、本発明における附加重合性物質を使用した感光性フィルムから得られるフォトレジスト像は、比較例のフォトレジスト像に比較して、半田メスキ液中のホウフン化水素酸濃度が、はるかに高い場合にも耐性を有することを示した。

特開昭58-1142(13)

表2 ホウフン化水素酸濃度の低い半田メスキ液組成

ホウフン化水素酸	100g/l
ホウフン化船	18P/l
ホウフン化錠	99g/l
ユニコンテインブライトM1 *	40g/l
**	M2 ** 60cc/l
ホルマリン	10cc/l
純 水	全量1lとするための張りの量

*・**、光沢剤、石原製品社製商標

以上、実施例で詳細に説明した様に、本発明による感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性フィルムは、優れた耐メスキ性を有し、更に基板との張りつき性、強像性など他の特性も優れるものである。

手 続 据 正 書(自発)

昭和56年11月28日

特許庁長官監

1 事件の表示

昭和56年特許願第99254号

2 発明の名称

感光性樹脂組成物及び感光性樹脂組成物精磨体

3 練正をする者

事件との関係 特許出願人
名 称 14451 日立化成工業株式会社

4 代理人

署 所 T160
東京都新宿区西新宿二丁目1番1号
日立化成工業株式会社内
電話番号 365-3111(大代表)
氏 名 (714) 井上 壱 球 邦

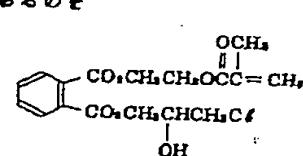
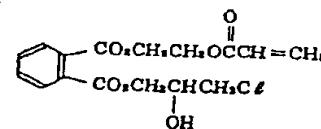


5 練正の対象

明細書の発明の詳細を説明の欄

6 練正の内容

- 1) 本願明細書第18頁第2行に「式(I)」とあるのを「式[II]」と訂正します。
- 2) 同第18頁第5行に



- 3) 同第18頁第7行に「附加重合性物」とあるのを「附加重合性物質」と訂正します。
- 4) 同第42頁第6行に「式[III]」に示される附加重合性物質」とあるのを「式[N]」に示される附加重合性物質」と訂正します。
- 5) 同第43頁の上部の式の右に「式[III]」とあるのを「式[N]」と訂正します。
- 6) 同第48頁下から8行目に「式[III]」に示される附加重合性物質」とあるのを「導波Cの式[IV]」に示される附加重合性物質」と訂正します。

以上